

LICHTABSORPTION DER KOMPLEXE DER IONEN MIT GLEICHER d-ELEKTRONENZAHL

Von A. KISS

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität
Szeged

Diesmal wird die Frage kurz besprochen, wie die Struktur der Absorptionskurven der Koordinationskomplexe der Ionen mit gleicher d-Elektronenzahl von der Ladung des Zentralions und von der Ordnungszahl des Elementes abhängt.

1. Einfluss der Ladungszahl der Ionen

Wie bereits erwähnt wurde [1], hängt die Stärke des Potentialfeldes der Komplexe bei gleichen Parameterwerten (Bindungsabstand, Ladung des negativen Ions, Dipolmoment der Liganden, Symmetrie der Komplexe) auch von der Ladungszahl des Zentralions ab. Die Folge davon ist die Zunahme der Abstände der Banden $\bar{\nu}$ und deren Verschiebung nach den kürzeren Wellen bei den Komplexen der Ionen mit grösserer Ladungszahl. Der kleinere Ionenradius der höher geladenen Ionen erhöht durch Verringerung des Bindungsabstandes $\bar{\nu}$, auch die Stärke des Komplexfeldes somit auch den Grad der Term aufspaltung. (Tabelle 1) [2].

Wenn auch diese mit quantenmechanischen Berechnungen bekräftigten Folgerungen in allen drei Perioden der Übergangselementen gültig sind, aus später ersichtlichen Gründen sollte man die Absorptionskurven der Komplexe der Ionen mit gleicher d-Elektronenzahl (Tabelle 2) der in derselben Übergangsperiode gehörigen Elementen mit gleichen Liganden miteinander vergleichen.

Die Anführung von zutreffenden Beweisbeispielen werden durch den Umstand erschwert, dass von den Ionen mit gleicher d-Elektronenzahl gewisse Oxydationszustände der Elementen sehr instabil sind, wodurch die genaue Ausmessung der Kurven ihrer Komplexe erschwert wird, bzw. dass diese Oxydationszustände nur mit gewissen Liganden bei deren kovalenten Bindungen stabilisiert werden können. Diese Komplexe, da die gestellte Frage nur bei elektrovalenten Verbindungen mit normalem Paramagnetismus beantwortbar sind, fallen als Beweisbeispiele selbstverständlich aus.

Zur Beantwortung der Frage wären die Komplexe mit d^1 -Elektronen, wegen des einzigen Terms 2D des Gaselements besonders geeignet. Die Lichtabsorption der Ti (III)-Komplexe ist gut bekannt [3], [4], diese von V (IV) sind wegen der Bildung des VO-Ions schwer studierbar [5], soviel ist aber feststellbar, dass Banden $\bar{\nu}$ in dem kurzwelligeren Spektralgebiet liegen. Auch bei d^2 - und d^3 -Elektronen findet man keine entsprechenden Beispiele (Tabelle 2).

Bei d^1 -Elektronen (Grundterm 2D) können die Kurven der Komplexe von Cr (II) und Mn (III) miteinander verglichen werden. Als Bestätigung des Gesagten liegt die Bande $\bar{\nu}$ beim Ionenhydraten von Cr (II) [6] bzw. Mn (III) [7] bei 710 bzw. 540 m μ .

Tabelle 1

Ionen-Radien

I. Periode			II. Periode		
Ti	2+	0,80	Mo	4+	0,68
	3+	0,69	Ru	4+	0,65
	4+	0,64	Rh	3+	0,68
V	2+	0,72	Pd	2+	0,80
	3+	0,65		4+	0,65
	4+	0,61	III. Periode		
	5+	0,4			
Cr	2+	0,83	W	4+	0,70
	3+	0,64		6+	0,62
	6+	0,35	Re	4+	0,72
Mn	2+	0,91		7+	0,56
	3+	0,79	Os	4+	0,88
	4+	0,52		6+	0,71
Fe	2+	0,82	Ir	4+	0,66
	3+	0,67	Pt	2+	0,80
Co	2+	0,82		4+	0,65
	3+	0,64			
Ni	2+	0,78			

Tabelle 2

d^1 und d^9 , Grundterm 2D	d^3 und d^7 , Grundterm 4F
I. Ti (III), V(IV), Cu (II)	I. V(II), Cr(III), Mn(IV), Co(II), Ni(III)
II. Ag(II), Mo(V)	II. Mo(III), Rh(III)
III. Ta (IV), W (V)	III. W (III), Ir (II), Pt (III)
d^2 und d^8 , Grundterm 3F	d^4 und d^6 , Grundterm 5D
I. Ti (II), V(III), Cr (IV), Ni (II)	I. Cr(II), Mn(III), Co(III), Fe(II)
II. Pd(II), Mo(IV), Ru(VI)	II. Mo(II), Ru(IV), Rh(III), Pd(IV)
III. W(IV), Pt(II), Os(VI), Au(III)	III. Os(IV), Ir(III), Pt(IV)
d^5 , Grundterm 6S	
I. Mn(II), Fe(III)	II. Ru(III), Rh(IV)
	III. Ir(IV), Os(III)

Bei d^6 -Elektronen (Grundterm 5D), trotz des Vorliegens eines reichen Versuchsmaterials (Fe(II) und Co(III)-Komplexe) kann die Frage wegen des diamagnetischen Verhaltens der Co(III)-Komplexe nicht studiert werden.

Bei d^7 , d^8 und d^9 -Elektronen sind zwei genug stabile isoelektronische Ionenpaare nicht bekannt.

Zur weiteren Bekräftigung des Gesagten sind experimentelle Untersuchungen im Gange.

2. Einfluss der Ordnungszahl des Elementes

Wegen der abschirmenden Wirkung der inneren Elektronenschalen ist das, durch die Ladungszahl des Zentralions hervorgerufene Kraftfeld bei den Komplexen der Elemente der zweiten und dritten Übergangsperiode kleiner. Demzufolge liegen die Banden b zueinander näher und werden nach den längeren Wellen verschoben. Diese Folgerungen werden durch die bei den Cr(III)- und Mo(III)-Komplexen mit d^3 -Elektronen (Grundterm 4F) ausgeführten Perturbationsrechnungen [8], [9], bzw. durch die experimentellen Daten (Tabelle 3) bestätigt.

Tabelle 3

Ligand	Banden b	
	Cr(III)	Mo(III)
H_2O	586	625
	414	357
Cl^-	668	526
	484	416
Oxalat	580	-
	420	-
CN^-	374	-
	265	-

Bei den Mo(III)-Komplexen [9] werden nämlich die zwei Banden b nach den längeren Wellen verschoben, bei den Re(IV)-Komplexen [10] ist die Bandenverschiebung noch stärker (Tabelle 2), wobei auch die Zunahme der Ladungszahl eine Rolle spielen wird.

In den höheren Perioden nimmt die Intensität der Banden b und c, wegen des teilweisen Ungünstigwerdens der Koppelung von RUSSELL-SAUNDERS zu, ausserdem werden sie wegen der stärkeren Multipliettaufspaltung breiter.

3. Störende Wirkungen

Mit der Zunahme der Ladung des Zentralions und der Ordnungszahl des Elementes sind die folgenden, die Beantwortung der gestellten Fragen erschwernenden Erscheinungen verknüpft.

Die Termüberschneidung

Mit der Zunahme des Kraftfeldes des Komplexes wird die Verschiebung der Spaltterme der einzelnen Termen des Gasions je stärker. Bei gewisser Feldstärke werden alle Spaltterme des Grundterms durch den am tiefsten liegenden Spaltterm eines höher liegenden Terms überschritten. Durch das anomale magnetische Verhalten der Komplexe wird die Termüberschneidung angezeigt. Die Tabelle 4 zeigt, welcher Term des Gasions Grundterm wird. [11]

Tabelle 4

	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹
Schwaches Feld	² D	³ F	⁴ F	⁵ D	⁶ S	⁵ D	⁴ F	³ F	² D
Starkes Feld	² D	³ F	⁴ F	³ G, ³ H	² H, ² I	¹ I	² G, ² H	³ F, ¹ G	² D

Im Sinne des bereits Gesagten erwartet man bei den Komplexen der höher geladenen Ionen das häufigere Vorkommen der Termüberschneidung. Als Beispiel kann das Verhalten der Fe(II)- und Co(III)-Komplexe mit d⁶-Elektronen angeführt werden. In dem Falle sollten die Komplexe wegen des Grundterms ¹I (Tabelle 4) diamagnetisch sein.

Bei keinem Fe(II)-Komplex konnten wir bis jetzt die Termüberschneidung nachweisen. Demgegenüber sind alle Co(III)-Komplexe, Co(III)-Hexafluorid ausgenommen, diamagnetisch. Bei diesem, dem Grundterm ⁵D entsprechend, erscheint eine Bande b bei 540 mμ [12]. Bei den übrigen diamagnetischen Co(III)-Komplexen mit O_h-Symmetrie erscheinen zwei Banden b. Dies Verhalten wird bei elektrovalenter Bindung und mit Termüberschneidung erklärt [11], [13]. Demgegenüber sprechen alle physikalische Eigenschaften der Co(III)-Komplexe für ihre kovalente Bindung. Dieser Widerspruch kann mit der Entstehung von Adagerungskomplexen (4 s 4 p 4 d² Bahnhybridisation) und mit der durch das starke Komplefeld verursachten Termüberschneidung eliminiert werden.

In dem Ni(II)-Dimethylglyoxim Komplex, in alkalischer Lösung kam das Ni(II) zu Ni(IV) oxidiert werden. [14]. Als ein Zeichen der Termüberschneidung enthält der Komplex zwei Banden b bei 540 und 446 mμ [15]. Im Falle des Grundterms ⁵D erwartet man nämlich nur eine Bande b [1], [16].

Änderung der Bindungsart

Bei der Ausbildung der dativen kovalenten Bindung der Komplexe spielt die Elektronenaffinität des Zentralions und des betreffenden Atoms des Liganden eine Rolle. Selbstverständlich wird die Elektronenaffinität dieses Atoms

durch die mit ihm verbundenen Atomen des Liganden beeinflusst. Bei gleicher d-Elektronenzahl, im Sinne des bereits Gesagten, erwartet man bei den Komplexen von höher geladenen Ionen das häufige Vorkommen der kovalenten Bindung. Ausser dem, erleichtert der weniger positive Charakter der Elemente der zweiten und dritten Übergangsperiode, in Übereinstimmung mit den Versuchsdaten, die Ausbildung der kovalenten Bindung.

Dass bei den, in derselben Periode gehörigen Ionen mit gleichen d-Elektronenzahl ausser der Ladungszahl des Zentralions auch andere Faktoren bei der kovalenten Bindung eine Rolle spielen, zeigt das Verhalten der Fe(II)- und Co(III)-Komplexe.

Wegen des Ausfalls der Termüberschneidung [1], [16] sollten die bis jetzt untersuchten diamagnetischen Fe(II)-Komplexe kovalent gebunden sein. Demgegenüber konnte man bis jetzt keine diamagnetischen Co(III)-Komplexe, bei welchen die Banden b_1' ausfallen, darstellen.

Neben der elektrovalenten und kovalenten Bindung unterscheidet man auch eine dritte Bindungsart mit teilweiser Paarung von d-Elektronen, welche nach quantenmechanischen Berechnungen bei niedrigerer Symmetrie der Komplexe energetisch stabil sein sollte [17]. Als Beispiel kam das Verhalten der Fe(III)-Ala-ninkomplexe, welche drei ungepaarten d-Elektronen entsprechend paramagnetisch sind, erwähnt werden [18]. Im Falle der Termüberschneidung sollten dagegen die Komplexe einem d-Elektron entsprechend paramagnetisch sein (Tabelle 3).

Auch die teilweise Ausbildung von Molekularbahnen und die von O_h abweichende Symmetrie der Komplexe kam störend wirken. Ohne eingehendere Besprechung sollte man nur erwähnen, dass in solchen Fällen die Benutzung von Dq -Parametern gute Dienste leisten kann [13], [19].

Die störenden Wirkungen erschweren also die experimentelle Untersuchung der gestellten Fragen. Trotzdem sind auch die Ausnahmefälle bei der Untersuchung der Strukturfragen der gelösten Komplexe verwertbar. Die Aufklärung der die Abweichungen hervorrufenden Ursachen wirkte auch auf die Weiterentwicklung der Theorie der Lichtabsorption der Koordinationskomplexe befördernd. Der Kürze wegen kam diese Frage nicht besprochen werden.

Literatur

- [1] Kiss, Á.: Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged N.S. 2, 100 (1956).
- [2] Landolt-Börnstein, 6. Auflage I.Band Teil 4., S. 522.
- [3] Ilse, F. E., H. Hartmann: Z.phys. Chem. 197, 239 (1951).
- [4] Hartmann, H., H. L. Schläfer: Z. phys. Chem. 197, 16 (1951).
H. Hartmann, H. L. Schläfer, K.H. Hauser: Z. anorg. allg. Chem. 284, 163 (1956).
- [5] Jörgensen, C.K.: Acta Chem. Scand. 11, 73 (1957).
- [6] Schläfer, H.L., H. Skodulek: Z. phys. Chem. N.F. 11, 277 (1957).
- [7] Waterburg G.R., D.S. Martin: J. Am. Chem. Soc. 75, 4165 (1952).
- [8] Hartmann, H., H.H. Kruse: Z. phys. Chem. N.F. 5, 9 (1956).
- [9] Hartmann, H., H.H. Schmidt: Z. phys. Chem. N.F. 11, 234 (1957).
- [10] Jörgensen, C.K.: Acta Chem. Scand. 9, 710 (1955).
- [11] Tanabe, Y., S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan 9, 753, 766 (1954);
11, 864 (1956).
- [12] Jörgensen, C.K.: Acta Chem. Scand. 8, 1502 (1954).
- [13] Orgel, L.E.: J. Chem. Phys. 23, 1004 (1955).
- [14] Feigl, F.: Ber. 57, 758 (1924).
- [15] Fergusson, R.C., Ch. Bantes: Anal. Chem. 23, 448 (1951).
- [16] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 17, 225 (1958).
- [17] Griffith, I.I.: J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 1 (1956).
- [18] Bayer, E.: Experientia 11, (1955); Bayer, E., K.H. Hauser: Naturwiss. 42, 125 (1955).
- [19] Jörgensen, C.K.: Acta Chem. Scand. 9, 1362 (1955); 10, 500, 518 (1956).